

Rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004

PCT/JP03/07751

Rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004
本 国 特 許

JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004 14.07.03

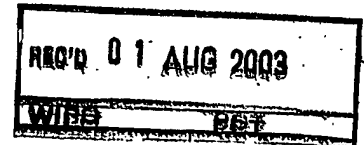
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月29日



出 願 番 号

Application Number:

特願2002-314527

[ST.10/C]:

[JP2002-314527]

出 願 人

Applicant(s):

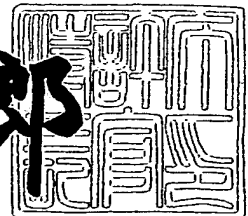
新日本製鐵株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048758

【書類名】 特許願
【整理番号】 1024913
【提出日】 平成14年10月29日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C22C 38/12
C22C 38/16

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社
大分製鐵所内

【氏名】 長谷川 俊永

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術
開発本部内

【氏名】 宇佐見 明

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術
開発本部内

【氏名】 加藤 謙治

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社
大分製鐵所内

【氏名】 獅々堀 明

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100113918

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 原油油槽用鋼、原油油槽、および、原油油槽用鋼の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 質量%で、

C : 0.001~0.2%、

Si : 0.01~2.5%、

Mn : 0.1~2%、

P : 0.03%以下、

S : 0.02%以下、

Cu : 0.01~1.5%、

Al : 0.001~0.3%、

N : 0.001~0.01%、

を含有し、さらに、

Mo : 0.01~0.5%、

W : 0.02~1%、

の1種または2種を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼で、

固溶Mo+固溶W \geq 0.005%、

であることを特徴とする原油油槽用鋼。

【請求項 2】 質量%で、下式で示される炭素当量 (Ceq) が、0.4%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の原油油槽用鋼。

$$Ceq = C + Mn / 6 + (Cu + Ni) / 15 + (Cr + Mo + W + V) / 5$$

【請求項 3】 質量%で、Cu が、0.01~0.5%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 4】 質量%で、Mo が、0.01~0.1%であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 5】 質量%で、W が、0.02~0.2%であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 6】 質量%で、P が、0.015%以下であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 7】 質量%で、S が、0.01%以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 8】 質量%で、Si が、0.1～0.5%であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 9】 質量%で、Cr が、0.1%未満であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 10】 さらに、質量%で、

Ni : 0.1～3%、

Co : 0.1～3%、

の 1 種または 2 種を含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 11】 さらに、質量%で、

Sb : 0.01～0.3%、

Sn : 0.01～0.3%、

As : 0.01～0.3%、

Bi : 0.01～0.3%、

の 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 12】 さらに、質量%で、

Nb : 0.002～0.2%、

V : 0.005～0.5%、

Ti : 0.002～0.2%、

Ta : 0.005～0.5%、

Zr : 0.005～0.5%、

B : 0.0002～0.005%、

の 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項 13】 さらに、質量%で、

Mg : 0.0001～0.01%、

Ca : 0. 0005 ~ 0. 01%,

Y : 0. 0001 ~ 0. 1%,

La : 0. 005 ~ 0. 1%,

Ce : 0. 005 ~ 0. 1%,

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~12のいずれか1項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項14】 鋼の平均Mn%よりもMnが1. 2倍以上濃化しているミクロ偏析部分の面積率が10%以下であることを特徴とする請求項1~13のいずれか1項に記載の原油油槽用鋼。

【請求項15】 請求項1~14のいずれか1項に記載の原油油槽用鋼を、板、デッキプレート、天井板、側板及び骨材の一部または全部に使用したことを特徴とする原油油槽。

【請求項16】 請求項1~14のいずれか1項に記載の成分組成を有する、熱間圧延後に加速冷却を行う加工熱処理により製造するに際して、加速冷却平均冷却速度が5~100℃/s、加速冷却停止温度が600℃~300℃、冷却停止後~100℃までの冷却速度が0. 1~4℃/s、であり、かつ圧延・加速冷却終了後は加熱温度が500℃を超える焼戻しまたは焼鈍を要することを特徴とする原油油槽用鋼の製造方法。

【請求項17】 請求項1~14のいずれか1項に記載の成分組成を有する熱間圧延後、焼きならしにより製造するに際して、焼きならしの加熱温度800~1000℃、700~300℃の平均冷却速度が0. 5~4℃/s、であり、かつ、焼きならし後は加熱温度が500℃を超える焼戻しまたは焼鈍を要することを特徴とする原油油槽用鋼の製造方法。

【請求項18】 熱間圧延前に、加熱温度が1200~1350℃、該温度保持時間が2~100hの拡散熱処理を施すことを特徴とする請求項1~17に記載の原油油槽用鋼の製造方法。

【な説明】

01]

属する技術分野】

本発明は、原油タンカーの油槽や、地上または地下原油タンクなどの、原油を輸送または貯蔵する鋼製油槽で生じる原油腐食に対して、優れた耐食性を示し、さらに固体の硫黄分を含む腐食生成物（スラッジ）の生成を抑制できる溶接構造用の原油油槽用鋼、原油油槽、および、該原油油槽用鋼の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

原油を輸送する原油タンカーの油槽や、原油を貯蔵する地上または地下原油タンクなどの、原油を輸送または貯蔵する鋼製油槽には、強度や溶接性に優れた溶接構造用鋼が使用されている。

【0003】

原油中に含まれる水分、塩分や腐食性ガス成分により、鋼は腐食環境に晒される（非特許文献1および2、参照）。特に、原油タンカー油槽内面では、原油中の揮発成分や、混入海水、油田塩水中の塩分、防爆のために油槽内に送られるイナータガスと呼ばれる船舶のエンジン排気ガス、昼夜の温度変動による結露などによって独特の腐食環境になり、鋼板は腐食減肉する。

【0004】

鋼板の腐食減肉により、所要の船体強度を維持することが難しくなると、鋼板の切替え（腐食した部材を切断して、新たな部材と溶接接合すること）が必要となり、多大なコストがかかる。さらに、前記腐食損傷に加えて、鋼製油槽内面の鋼表面に、大量の固体の硫黄分（以下、固体Sと記す）が生成・析出する。これは、腐食したデッキ裏の表面の鉄さびが触媒になり、気相中の SO_2 と H_2S が反応して固体Sを生成すると考えられている。

【0005】

鋼の腐食による新しい鉄さびの生成と、固体Sの析出が交互に生じ、鉄さびと固体Sとの層状腐食生成物が析出する。固体S層は脆いため、固体Sと鉄さびとからなる生成物は容易に剥離、脱落し、油槽底にスラッジとして堆積する。定期検査で回収するスラッジの量は、超大型原油タンカーで300トン以上と言われており、維持管理上、固体Sを主体としたスラッジの低減が強く求められていた。

【0006】

すなわち、原油油槽用の鋼板として優れた耐食性を有し、かつ、固体Sを含むスラッジの生成が少ない耐食鋼板が求められていた。

【0007】

鋼の防食と固体Sを主体としたスラッジの低減を同時に図る技術としては、塗装・ライニング防食が一般的であり、亜鉛やアルミニウムの溶射による防食も提案されている（非特許文献1、参照）。

【0008】

しかし、施工コストがかかるという経済的な問題点に加えて、防食層の施工時のミクロな欠陥や、経年劣化で腐食が不可避免的に進展するため、塗装・ライニングをしても定期的な検査と補修とが不可欠であるといった課題があった。一方、鋼材の特性によって鋼の防食とスラッジの低減を同時に図る技術は提案されていない。

【0009】

鋼材側の対策技術の提案は未だ極めて少なく、いずれも耐食性の改善に限られる。例えば、船舶外板、バラストタンク、カーゴオイルタンク、鉾炭船カーゴホールド等の使用環境で優れた耐食性を有する造船用鋼が提案されている（特許文献1、参照）。特許文献1に記載された耐食鋼は、C、Si、Mn、P、S、Alを適量含み、かつ、Cu：0.01～2.00%、Mg：0.0002～0.0150%を含有することにより、耐全面腐食性および耐局部腐食性が向上するとしている。

【0010】

また、荷油タンク用途で優れた耐食性と造船用鋼として優れた溶接性を有する荷油タンク用耐蝕鋼が提案されている（特許文献2および3、参照）。特許文献2に記載された耐食鋼は含P-極低S-Cu-Ni-Cr-Al鋼で、溶接性を確保するために合金添加総量の上限を式値で規定し、荷油タンクに導入される防爆防止の原動機排ガスによる荷油タンク内腐食に対して優れた耐食性を有する鋼としている。

【0011】

特許文献 3 に記載された耐食鋼は、低 P - 極低 S - Cu - Ni - Cr - Al 鋼で、溶接性を確保するために合金添加総量の上限を式値で規定し、荷油タンクに導入される防爆防止の原動機排ガスによる荷油タンク内腐食に対して優れた耐食性を有する鋼としている。

【 0 0 1 2 】

さらに、原油を油槽または貯蔵するタンク内で生じる腐食に対して優れた耐食性を示す耐原油タンク性に優れた鋼材およびその製造方法について提案されている（特許文献 4、参照）。特許文献 4 に記載された耐食鋼は、Cu : 0.5 ~ 1.5 %、Ni : 0.5 ~ 3.0 %、Cr : 0.5 ~ 2.0 % を添加し、かつ合金添加量の増加に伴う局部腐食発生を抑制するために、 $1.0 \leq 0.3 \text{Cu} + 2.0 - \text{Cr} - 0.5 \text{Cu} \leq 3.8$ に制限し、原油タンクの気相部および液相部で優れた耐食性を有する鋼としている。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、上記いずれの特許文献も、原油油槽の環境での鋼自体の耐食性については提案しているが、特に、油槽の気相部で大量に生成・剥落する固体 S の析出を、鋼材側から抑制する技術は開示していない。

【 0 0 1 4 】

それ故、タンクなど溶接構造物用途では構造物の信頼性向上、寿命延長の観点から、耐食性に優れ、かつ固体 S を主体としたスラッジの生成を抑制し、溶接施工性に優れた構造用鋼の開発が待たれていた。

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 7 3 8 1 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 0 7 1 7 9 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 1 0 7 1 8 0 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 1 7 3 7 3 6 号公報

【非特許文献 1】

日本高圧力技術協会、石油タンクの防食および腐食管理指針 H P I S
G, p. 18 (1989~90)

【非特許文献 2】

社団法人日本造船協会、H12年度研究概要報告、SR242 原油
タンカーの新形コロージョン挙動の研究

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、原油油槽環境で優れた耐食性を示し、かつ、特に、気相部で生成の著しい固体 S を含む腐食生成物の生成速度が遅い溶接構造用の原油油槽用鋼、原油油槽、および、該原油油槽用鋼の製造方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、本発明者らは、常時気相部となる原油油槽デッキ裏での鋼の耐食性に及ぼす鋼の化学成分の影響を調査した。

【0018】

その結果、一般的な溶接構造用鋼の化学組成を基本として、Cr を実質的に無添加とし、特定量の Mo、W のいずれかまたは両方と Cu とを複合添加し、不純物である P、S の添加量を限定することにより、当該環境での耐食性を向上させることが可能であり、合わせて、スラッジの生成を大幅に低減できるとの知見を得た。

【0019】

さらに、Mo、W の存在状態と耐食性との関係を詳細に研究した結果、Mo、W は固溶状態で存在する方が、より一層耐食性に好ましいことも知見した。

【0020】

本発明は、主に上記知見に基づいてなされたもので、その要旨とするところは以下の通りである。

【0021】

(1) 質量%で、

C : 0.001~0.2%、

Si : 0.01~2.5%、

Mn : 0.1~2%、

P : 0.03%以下、

S : 0.02%以下、

Cu : 0.01~1.5%、

Al : 0.001~0.3%、

N : 0.001~0.01%、

を含有し、さらに、

Mo : 0.01~0.5%、

W : 0.02~1%、

の1種または2種を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼で、

固溶Mo+固溶W \geq 0.005%、

であることを特徴とする原油油槽用鋼。

【0022】

(2) 質量%で、下式で示される炭素当量 (Ceq) が、0.4%以下であることを特徴とする前記(1)に記載の原油油槽用鋼。

【0023】

$$Ceq = C + Mn / 6 + (Cu + Ni) / 15 + (Cr + Mo + W + V) / 5$$

(3) 質量%で、Cuが、0.01~0.5%であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の原油油槽用鋼。

【0024】

(4) 質量%で、Moが、0.01~0.1%であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0025】

(5) 質量%で、Wが、0.02~0.2%であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0026】

(6) 質量%で、P が、0.015%以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0027】

(7) 質量%で、S が、0.01%以下であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0028】

(8) 質量%で、Si が、0.1～0.5%であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0029】

(9) 質量%で、Cr が、0.1%未満であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0030】

(10) さらに、質量%で、

Ni : 0.1～3%、

Co : 0.1～3%、

の1種または2種を含有することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0031】

(11) さらに、質量%で、

Sb : 0.01～0.3%、

Sn : 0.01～0.3%、

As : 0.01～0.3%、

Bi : 0.01～0.3%、

の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0032】

(12) さらに、質量%で、

Nb : 0.002～0.2%、

V : 0.005～0.5%、

Ti : 0. 0 0 2 ~ 0. 2 %,

Ta : 0. 0 0 5 ~ 0. 5 %,

Zr : 0. 0 0 5 ~ 0. 5 %,

B : 0. 0 0 0 2 ~ 0. 0 0 5 %,

の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0033】

(13) さらに、質量%で、

Mg : 0. 0 0 0 1 ~ 0. 0 1 %,

Ca : 0. 0 0 0 5 ~ 0. 0 1 %,

Y : 0. 0 0 0 1 ~ 0. 1 %,

La : 0. 0 0 5 ~ 0. 1 %,

Ce : 0. 0 0 5 ~ 0. 1 %,

の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0034】

(14) 鋼の平均Mn%よりもMnが1. 2倍以上濃化しているミクロ偏析部分の面積率が10%以下であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の原油油槽用鋼。

【0035】

(15) 前記(1)～(14)のいずれかに記載の原油油槽用鋼を底板、デッキプレート、天井板、側板及び骨材の一部または全部に使用したことを特徴とする原油油槽。

【0036】

(16) 前記(1)～(14)のいずれかに記載の成分組成を有する鋼を、熱間圧延後に加速冷却を行う加工熱処理により製造するに際して、加速冷却の平均冷却速度が5～100℃/s、加速冷却停止温度が600～300℃、加速冷却停止後～100℃までの冷却速度が0. 1～4℃/s、であり、かつ、熱間圧延・加速冷却終了後は加熱温度が500℃を超える焼戻しまたは焼鈍を施さないこ

とを特徴とする原油油槽用鋼の製造方法。

【0037】

(17) 前記(1)～(14)のいずれかに記載の成分組成を有する鋼を、熱間圧延後、焼きならしにより製造するに際して、焼きならしの加熱温度が A_{c3} 変態点 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、 $700\sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度が $0.5\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、であり、かつ、焼きならし後は加熱温度が 500°C を超える焼戻しまたは焼鈍を施さないことを特徴とする原油油槽用鋼の製造方法。

【0038】

(18) 熱間圧延前に、加熱温度が $1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 、該温度範囲での保持時間が $2\sim 100\text{h}$ の拡散熱処理を施すことを特徴とする前記(16)または(17)に記載の原油油槽用鋼の製造方法。

【0039】

【発明の実施の形態】

本発明は前述の課題を克服し、目的を達成するもので、その具体的手段を以下に示す。

【0040】

先ず、本発明にかかわる成分元素とその含有量について説明する。文中における成分含有量の%の単位は質量%である。

【0041】

Cは、 0.001% 未満に脱C化することは工業的には経済性を著しく阻害するため、 0.001% 以上含有させるが、強化元素として用いる場合には、 0.002% 以上の含有がより好ましい。一方、 0.2% を超えて過剰に含有させると、溶接性や継手靱性の劣化等も生じ、溶接構造物用鋼として好ましくないため、本発明においては、 $0.001\sim 0.2\%$ を限定範囲とした。

【0042】

Siは、脱酸元素として必要であり、脱酸効果を発揮するためには、 0.01% 以上必要である。Siは耐全面腐食性向上に効果があり、また、耐局部腐食性向上にもわずかながら効果がある元素である。該効果を発現させるためには 0.1% 以上含有させることが好ましい。

【0043】

一方、Siを過度に含有させると、熱延スケールの固着（スケール剥離性の低下）を招き、スケール起因の疵が増加するため、本発明においては上限を2.5%とする。特に、耐食性ととも溶接性や母材及び継手靱性への要求が厳しい鋼の場合は、上限を0.5%とすることが好ましい。

【0044】

Mnは、鋼の強度確保のために0.1%以上必要である。一方、2%超になると、溶接性の劣化や、粒界脆化感受性を高めて好ましくないため、本発明においてはMnの範囲を0.1～2%に限定する。

【0045】

なお、C、Mnは耐食性にほとんど影響を及ぼさない元素であるため、特に溶接構造用途で、炭素当量を限定する場合には、C、Mn量で調整することが可能である。

【0046】

Pは不純物元素であり、0.03%を超えると溶接性を劣化させるため、0.03%以下に限定する。特に、0.015%以下にした場合に、耐食性及び溶接性に良好な影響を及ぼすため、好ましい。

【0047】

Sも不純物元素であり、0.02%を超えると、スラッジの生成量を増加させる傾向がある。さらに、機械的性質、特に延性を著しく劣化させるため、0.02%を上限とする。S量は耐食性や機械的性質に対して少ないほど好ましく、0.01%以下が特に好ましい。

【0048】

Cuは、Mo、Wとともに0.01%以上含有させると、耐食性向上に有効であり、さらに固体Sの生成抑制にも効果がある。1.5%を超えて含有させてもそれらの効果はほぼ飽和し、逆に、鋼片の表面割れの助長、継手靱性の劣化等、悪影響も顕在化するため、本発明では上限を1.5%とする。耐食性、スラッジ生成抑制効果と製造性とのバランスから、0.01～0.5%がより好ましい。

【0049】

A 1 は脱酸に有用な元素であり、また、A 1 Nにより母材の加熱オーステナイト粒径微細化に有効な元素である。さらに、固体 S を含む腐食生成物の生成抑制効果も有し、有益である。ただし、これらの効果を発揮するためには 0. 0 0 1 % 以上含有する必要がある。一方、0. 3 % を超えて過剰に含有すると、粗大な酸化物を形成して延性を劣化させるため、0. 0 0 1 % ~ 0. 3 % の範囲に限定する必要がある。

【 0 0 5 0 】

N は、固溶状態では延性、靱性に悪影響を及ぼすため、好ましくないが、V、A 1 や T i と結びついてオーステナイト粒微細化や析出強化に有効に働くため、微量であれば機械的特性向上に有効である。また、工業的に鋼中の N を完全に除去することは不可能であり、必要以上に低減することは製造工程に過大な負荷をかけるため好ましくない。

【 0 0 5 1 】

そのため、延性、靱性への悪影響が許容できる範囲で、かつ、工業的に制御が可能で、製造工程への負荷が許容できる範囲として下限を 0. 0 0 1 % とする。過剰に含有すると、固溶 N が増加し、延性や靱性に悪影響を及ぼす可能性があるため、許容できる範囲として上限を 0. 0 1 % とする。

【 0 0 5 2 】

M o、W は、耐食性および固体 S の析出抑制に対して C u と同様、重要な元素であり、0. 0 1 % 以上の C u とともに含有させることが必要である。M o と W とはほぼ同等の効果を有し、M o は 0. 0 1 ~ 0. 5 %、W は 0. 0 2 ~ 1 % の範囲で、各々単独あるいは両方を含有させる必要がある。

【 0 0 5 3 】

M o は 0. 0 1 % 以上、W は 0. 0 2 % 以上含有させると、耐食性および固体 S の析出抑制に明確な効果を生じる。一方、M o は 0. 5 % を超えて、W は 1 % を超えて含有させても耐食性および固体 S の析出抑制の向上効果は飽和する一方で、溶接性や靱性を劣化させるため、M o は 0. 0 1 ~ 0. 5 %、W は 0. 0 2 ~ 1 % に限定する。

【 0 0 5 4 】

なお、析出物の生成を抑制して固溶Mo、Wを確実に確保するためには、Mo、Wの上限を各々、0.1%、0.2%とすることがより好ましい。

【0055】

上記のMo、Wの範囲は必要条件ではあるが、耐食性に対してより有効に発揮させるためには、含有量を上記範囲とした上で、MoとWの固溶量を一定以上確保する必要がある。すなわち、Mo、Wとが粗大な析出物を形成すると、その周りに該元素の枯渇層を生じ、耐食性効果が損なわれるため、Mo、Wは極力均一に存在する必要がある。

【0056】

固溶状態のMoとWとは耐食性に対して同等の効果を有するため、両元素の固溶量の合計が0.005%以上あれば、耐食性が大幅に向上する。

【0057】

なお、本発明における、耐食性向上に有効な固溶Mo、固溶Wとは、全含有量から抽出残渣分析によって求められた析出量を差し引いた量を指す。すなわち、抽出残渣分析では固溶とみなされるようなごく微細な析出物の場合はほぼ固溶状態に準じて均一に鋼中に存在しているとみなせるため、耐食性には有効に働く。

【0058】

以上が本発明鋼における化学組成に関する基本要件とその限定理由であるが、本発明においては、さらに、鋼の諸特性の向上等の目的で、選択的に化学組成に関する限定をする。

【0059】

先ず、溶接性、溶接継手靱性を特段に考慮する必要がある場合は、次式で示す、炭素当量(Ceq.)を0.4%以下とする。

$$Ceq. = C + Mn / 6 + (Cu + Ni) / 15 + (Cr + Mo + W + V) / 5$$

この式は本発明鋼における重要な元素であるWも含んだ炭素当量式であり、この炭素当量値が0.4%以下であれば、溶接による熱影響部の硬化が抑制され、耐低温割れ性や溶接熱影響部(HAZ)靱性が確実に向上するため好ましい。

【0060】

しかし、炭素当量値が0.4%を超えて過大となると、成分の組み合わせによ

っては、耐低温割れ性やHAZ韌性の劣化、さらにはHAZの対応力腐食割れ特性の劣化も招く恐れがある。

【 0 0 6 1 】

Crは、強化元素であり、強度調整のために必要に応じて添加することは可能であるが、Crは局部腐食進展速度を最も加速する元素であるため、0.1%以上含有させると、原油環境における耐局部腐食性を劣化させ、かつ、固体Sの生成をやや促進する。そのため、本発明においては0.1%以上含有させることは好ましくない。従って、意図的には含有させないか、含有させる場合でも0.1%未満が好ましい。

【 0 0 6 2 】

Ni、Coは、母材やHAZ韌性の向上に有効な元素であり、かつ、Cu、Moを含有する鋼において、耐食性の向上、スラッジ抑制にも効果がある。両元素とも0.1%以上含有させることによって初めて、韌性向上や耐食性向上効果が明確に発現する。

【 0 0 6 3 】

一方、両元素とも3%を超えて過剰に含有させることは、両元素とも高価な元素であり、経済的に不適當であるのと、溶接性の劣化を招くため、本発明においては、Ni、Coとも、含有させる場合には0.1～3%に含有量を限定する。

【 0 0 6 4 】

Sb、Sn、As、Biは、各々、0.01%以上含有させることによって、耐食性、特に液相部での局部腐食の進展をさらに抑制する効果を有するため、必要に応じて含有させる場合の下限は0.01%とするが、各々、0.3%を超えて過剰に含有させても効果が飽和するため、他の特性への悪影響の懸念もあり、経済性も考慮して、上限を0.3%とする。

【 0 0 6 5 】

Nb、V、Ti、Ta、Zr、Bは、微量で鋼の強度を高めるのに有効な元素であり、主に強度調整のために必要に応じて含有させる。各々効果を発現するためには、Nbは0.002%以上、Vは0.005%以上、Tiは0.002%以上、Taは0.005%以上、Zrは0.005%以上、Bは0.0002%

以上含有させることが好ましい。

【0066】

一方、Nbは0.2%超、Vは0.5%超、Tiは0.2%超、Taは0.5%超、Zrは0.5%、Bは0.005%超で、韌性劣化が顕著となるため、好ましくない。従って、必要に応じて、Nb、V、Ti、Ta、Zr、Bを含有させる場合は、Nbは0.002~0.2%、Vは0.005~0.5%、Tiは0.002~0.2%、Taは0.005~0.5%、Zrは0.005~0.5%、Bは0.0002~0.005%に限定する。

【0067】

Mg、Ca、Y、La、Ceは介在物の形態制御に有効で、延性特性の向上に有効であり、また、大入熱溶接継手のHAZ韌性向上にも有効であり、さらに、Sを固定することによるスラッジ生成抑制効果も弱いながらあるため、必要に応じて含有させる。

【0068】

本発明における各元素の含有量は効果が発現する下限から下限値が決定され、各々、Mgは0.0001%、Caは0.0005%、Yは0.0001%、Laは0.005%、Ceは0.005%を下限値とする。

【0069】

一方、上限値は介在物が粗大化して、機械的性質、特に延性と韌性に悪影響を及ぼすか否かで決定され、本発明では、この観点から上限値を、Mg、Caは0.01%、Y、La、Ceは0.1%とする。

【0070】

以上が本発明における化学組成に関する限定理由であるが、さらに、本発明においては、鋼片の性状によっては、必要に応じて、鋼のミクロ偏析状態も規定する。

【0071】

すなわち、耐食性のなかで耐局部腐食を発現するためには、耐局部腐食性を発現する元素が鋼中に極力均一に分布している必要がある。そのためには、ミクロ偏析の程度が小さいことが好ましい。

【0072】

また、耐局部腐食性発現元素以外でも成分元素の濃度変動があると、それだけで、局部腐食を促進する。そのため、本発明においては、必要に応じて、マイクロ偏析状態も限定する。

【0073】

Mnの偏析状態でマイクロ偏析状態をほぼ代表できることから、本発明において、マイクロ偏析状態を規定する場合は、鋼の平均Mn%よりもMnが1.2倍以上濃化しているマイクロ偏析部分の面積率が10%以下とする。

【0074】

マイクロ偏析状態を上記のように限定するのは、元素の濃化が平均よりも1.2%を超えて顕著に濃化した場合に、負偏析部との濃度差が耐食性の観点から無視できなくなるためで、詳細な実験に基づき、該濃化領域の割合を断面における面積率で10%以下とすることで実質的な悪影響を受けないことを確認し、本発明においては、Mnの濃度で評価して、鋼の平均Mn%よりもMnが1.2倍以上濃化しているマイクロ偏析部分の面積率が10%以下とする。

【0075】

なお、マイクロ偏析の測定は、X線マイクロアナライザーにより行い、濃度マップにおいて、Mn濃度が平均Mn濃度の1.2倍以上となる領域の面積率を求める。測定は、鋼の表面から板厚方向に向かって、表面直下から板厚の1/2までの板厚方向の数カ所を鋼表面に直角な板厚断面上で測定し、各位置で本発明の要件を満足する必要がある。

【0076】

原油油槽の底板、デッキプレート、天井板、側板および骨材の一部または全部に本発明鋼を用いることで、原油油槽中で生じる腐食減耗の進展速度を小さくすることができ、かつ、固体Sを主体としたスラッジの生成量が低減され、原油油槽の補修頻度の低減、安全性の向上が図られる。

【0077】

さらに、本発明鋼を用いれば、前記の経済面、安全面の優れた原油油槽が、普通鋼を用いる場合と同様の溶接施工性、機械的性質で得られる。加えて、本発明

鋼をデッキプレート、天井板に用いることで、デッキ裏、天井板裏でのスラッジの生成を大幅に抑制でき、スラッジ回収に掛かるコストを低減することも可能となる。

【 0 0 7 8 】

次に、以上の、本発明鋼の要件、主に、固溶Mo、W量を確保するためと、ミクロ偏析状態を制御するための鋼の製造方法についての本発明の要件を下記に説明する。ただし、本発明の鋼に関する要件は、その達成手段は問わない。すなわち、本発明の製造方法に限定されるものではない。

【 0 0 7 9 】

本発明においては、主としてMo、Wの固溶量を確保するための製造方法として、(a)加工熱処理によって製造する場合と、(b)熱間圧延後に焼きならしによって製造する場合の、大別して2種類がある。また、ミクロ偏析の制御方法として、(a)および(b)の方法に共通して、熱間圧延前に、(c)拡散熱処理を施すこと、を要件とする。以下に要件をまとめる。

【 0 0 8 0 】

(a)熱間圧延後に加速冷却を行う加工熱処理により製造するに際して、加速冷却の平均冷却速度が $5 \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、加速冷却停止温度が $600 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、加速冷却停止後 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ までの冷却速度が $0.1 \sim 4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、であり、かつ、熱間圧延・加速冷却終了後は加熱温度が 500°C を超える焼戻しまたは焼鈍を施さない。

【 0 0 8 1 】

(b)熱間圧延後、焼きならしにより製造するに際して、焼きならしの加熱温度が A_{c3} 変態点 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、 $700 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度が $0.5 \sim 4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、であり、かつ、焼きならし後は加熱温度が 500°C を超える焼戻しまたは焼鈍を施さない。

【 0 0 8 2 】

(c)熱間圧延前に、加熱温度が $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 、該温度範囲での保持時間が $2 \sim 100\text{h}$ の拡散熱処理を施す。

【 0 0 8 3 】

先ず、(a)の方法について説明する。

【0084】

熱間圧延後に加速冷却を行う加工熱処理による製造する場合は、固溶Mo、Wを必要量確保するために、先ず、熱間圧延後の、加速冷却を含む冷却条件を規定する必要がある。

【0085】

加速冷却は水冷等によって行うが、加速冷却の平均冷却速度は、 $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{s}$ 、該加速冷却の停止温度は $600 \sim 300^\circ\text{C}$ 、加速冷却停止後の冷却は、加速冷却停止 $\sim 100^\circ\text{C}$ まで $0.1 \sim 4^\circ\text{C}/\text{s}$ で冷却する必要がある。

【0086】

加速冷却の冷却速度の下限を $5^\circ\text{C}/\text{s}$ とするのは、該冷却速度が $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 未満であると、加速冷却による強度、靱性の向上が明確でないために加速冷却を実施する意義が失われてしまうためと、冷却中にMo、Wが析出物を形成して固溶Mo、Wが確保できない恐れがあるためである。

【0087】

一方、加速冷却の冷却速度は大きいほど、強度の向上、Mo、Wの析出抑制にはより好ましいが、 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 超になると、これらに対する効果が飽和する一方で、鋼板の形状が悪化する懸念が増大するため、上限を $100^\circ\text{C}/\text{s}$ とする。

【0088】

加速冷却は $600 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で停止する。加速冷却の停止が 600°C 超であると、加速冷却停止後の冷却速度を本発明範囲としても、加速冷却停止後にMo、Wが析出物を形成し、固溶Mo、W量が十分確保されず、Mo、Wが本発明で規定する量確保された場合に比べて、耐食性が若干損なわれる懸念があるため、好ましくない。

【0089】

一方、加速冷却停止温度が 300°C 未満であると、特に溶接構造物用鋼として必要な靱性レベルを確保することが化学組成によっては困難になるためと、残留応力が大きく、鋼の形状が悪化する可能性が大となるため、好ましくない。

【0090】

なお、加速冷却の開始温度は、固溶Mo、W量への影響が加速冷却停止温度に比べて非常に小さいため、特に規定する必要はないが、強度、靱性を劣化させないためには、熱間圧延終了後、すみやかに開始することが好ましい。Ar₃変態点以上から開始することを目安とすれば、特段の問題を生じない。

【0091】

さらに、固溶Mo、W量を確実に確保するためには、加速冷却停止後の冷却にも考慮を払う必要がある。すなわち、加速冷却停止～100℃までの冷却が0.1℃/s未満の徐冷になると、該冷却中にMo、Wが炭窒化物を形成する可能性がある。従って、例えば鋼の厚さが大きく、空冷では冷却速度が0.1℃/s未満となることが避けられない場合には、シャワー冷却やガス冷却等の手段により冷却速度が0.1℃/s以上となるように制御する必要がある。

【0092】

前記冷却速度は大きいほど固溶Mo、Wの確保からは効果が確実であるが、4℃/s超では効果が飽和する一方で、5～100℃/sに制御する熱間圧延後の加速冷却との差が明確でなくなり、靱性の劣化や残留応力の増大等の悪影響が顕在化する恐れがあるため、本発明では4℃/sを上限とする。

【0093】

以上の熱間圧延・冷却工程を最終工程とするか、材質調整のために、さらに、焼戻しまたは焼鈍を施すことができるが、焼戻しまたは焼鈍でのMo、Wの析出を抑制して、固溶Mo、W量を確保するためには、焼戻しまたは焼鈍の温度は500℃以下に限定する必要がある。

【0094】

次に、(b)の方法について説明する。

【0095】

(b)の方法は、焼きならしにより鋼を製造する場合における本発明の方法である。(a)の方法と同様、焼きならし工程において、Mo、Wの析出を抑制して固溶Mo、Wを必要量確保するために、焼きならし条件を種々規定する必要がある。なお、焼きならしの加熱段階でオーステナイト単相化された時点で、それまでの履歴の影響は解消されるため、焼きならしに先立つ熱間圧延の条件は特に

問わない。

【 0 0 9 6 】

従って、熱間圧延は連続的に圧延する通常圧延でも、制御圧延でも、さらには加速冷却を伴う加工熱処理でも構わない。また、熱間圧延の前後の履歴も特に限定する必要がない。

【 0 0 9 7 】

(b)の方法の基本要件は、熱間圧延後、焼きならしにより製造するに際して、焼きならしの加熱温度を A_{c3} 変態点 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ とし、冷却過程における、 $700\sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度を $0.5\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ とすることにある。

【 0 0 9 8 】

加熱温度が A_{c3} 変態点未満であると、焼きならし前に析出していたMo、Wを十分固溶させることができないため耐食性が劣化する。また、組織が不均一となるため、強度、靱性の劣化も招くため、好ましくない。

【 0 0 9 9 】

また、加熱温度が 1000°C 超であると加熱オーステナイトが粗大化し、その結果最終的な変態組織の粗大化を招いて靱性劣化が顕著となって好ましくない。そのため、本発明では、焼きならしにおける加熱温度を A_{c3} 変態点 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ とする。

【 0 1 0 0 】

通常、焼きならしにおいては、加熱・保持後、冷却は空冷によるが、本発明においては、固溶Mo、Wの確保の必要性から、空冷では過度に徐例となる場合には、手段は問わないが、冷却速度を制御して、 $700\sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度を $0.5\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ とする必要がある。 $700\sim 300^{\circ}\text{C}$ における平均冷却速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満であると、冷却中にMo、Wが析出物を形成して本発明範囲の固溶Mo、W量を確保できない恐れが大となる。

【 0 1 0 1 】

前記冷却速度は大きいほど固溶Mo、Wの確保からは効果が確実であるが、 $4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 超では効果が飽和する一方で、靱性の劣化や残留応力の増大等の悪影響が顕在化する恐れがあるため、本発明では $4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ を上限とする。

【0102】

焼きならしにおいては、(a)の方法におけるような加速冷却を伴わないため、300℃未満の冷却速度は特に問わないが、300～100℃での平均冷却速度で0.1℃/sを大きく下回る徐冷は好ましくない。

【0103】

以上の焼きならし工程を最終工程とするか、材質調整のために、さらに、焼戻しまたは焼鈍を施すことができるが、焼戻しまたは焼鈍でのMo、Wの析出を抑制して、固溶Mo、W量を確保するためには、焼戻しまたは焼鈍の温度は500℃以下に限定する必要がある。

【0104】

最後に、(c)の方法について説明する。(c)の方法は、ミクロ偏析に関する本発明の要件を満足させるための一つの手段であり、その基本要件は、熱間圧延前に、加熱温度が1200～1350℃、該温度範囲での保持時間が2～100hの拡散熱処理を施すことにある。

【0105】

拡散熱処理によってミクロ偏析している元素は拡散して、ミクロ偏析部の濃化を低減する。この拡散熱処理において、加熱温度が、1200℃未満であると、元素の拡散速度が過小となり、実用的な保持時間では十分な拡散効果が得られない。

【0106】

加熱温度は高いほど拡散速度は大きくなって、偏析低減には有利であるが、加熱オーステナイト粒径が過度に粗大となって、その後の熱間圧延や熱処理の後でも粗大組織が残存して機械的性質に悪影響を残す恐れがあり、また鋼表面の肌荒れを生じる可能性も大となって好ましくない。本発明では、これらの悪影響が実用的に許容できる観点から、加熱温度の上限を1350℃とする。

【0107】

拡散熱処理の加熱温度を1200～1350℃とした場合、ミクロ偏析が十分軽減されるためには、保持時間は2h以上必要である。

【0108】

保持時間は長いほど拡散は進行するが、通常のインゴットまたはスラブのマイクロ偏析を前提とした場合には、100 h 保持すれば十分な拡散熱処理効果が得られるため、経済性も考慮して、本発明においては拡散熱処理の保持時間の上限は100 h とする。

【0109】

1200～1350℃で2～100 h 保持した後の冷却は特に問わないが、冷却中の拡散効果も期待する場合には、冷却は空冷以下の徐冷が好ましい。

【0110】

なお、本発明では、熱間圧延後では鋼のサイズが大きくなり、実用上、熱間圧延後に拡散熱処理を行うことが熱処理炉の能力上問題になる可能性が大であり、また、拡散熱処理によって一旦粗大化した組織を微細化する必要性から、熱間圧延前に拡散熱処理を行うとしている。

【0111】

ただし、本発明の(b)の方法で、上記問題がなければ、熱間圧延後、焼きならし前に拡散熱処理を施しても効果はいささかも減じない。

【0112】

以下に、本発明の効果を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0113】

【実施例】

以上が、本発明の要件についての説明であるが、さらに、実施例に基づいて本発明の効果を示す。

【0114】

(実施例)

試作鋼は真空溶解または転炉により溶製し、インゴットまたは鋼片を鋼板に製造した。表1に化学組成、表2および表3(表2のつづき)に鋼板の製造条件を示す。鋼板の製造は本発明の製造方法の効果を明らかにできるよう、拡散熱処理、熱間圧延、焼きならし、焼戻し、各々条件や組み合わせを変化させている。なお、表2および表3中には、試作した鋼板の固溶Mo、W量、Mnのマイクロ偏析

状態の測定結果を合わせて示す。

【 0 1 1 5 】

固溶Mo、W量は、黒皮を除去した鋼板全厚試料について抽出残渣分析により行った。ミクロ偏析の測定は、鋼板表面に直角な断面の表面下1mm、板厚の1/4位置、板厚中心部、各々の位置において、X線マイクロアナライザーにより行い、濃度マップにおいて、Mn濃度が平均Mn濃度の1.2倍以上となる領域の面積率を画像解析により求めた。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

表 1

区分	牌号	化 学 成 分 (mass%)															
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	W	Nb	Ta	V
		1	0.15	0.33	1.13	0.010	0.008	0.035	0.26	—	—	0.003	0.046	—	—	—	—
本 体 明 例	2	0.14	0.21	1.46	0.008	0.003	0.046	0.0032	0.35	—	—	0.012	0.087	—	0.009	—	—
	3	0.09	0.19	1.37	0.008	0.002	0.016	0.0041	0.33	0.25	—	0.005	0.051	—	0.015	—	—
	4	0.06	0.09	1.01	0.006	0.002	0.011	0.0036	0.35	0.65	—	0.003	0.095	—	0.010	—	0.025
	5	0.11	0.25	1.48	0.006	0.004	0.019	0.0040	0.45	0.11	0.15	0.005	—	0.058	0.023	—	0.055
比 较 例	6	0.11	0.29	1.33	0.009	0.003	0.037	0.0029	0.34	0.16	—	0.003	0.030	0.061	—	0.08	—
	7	0.10	0.26	1.35	0.011	0.004	0.020	0.0037	0.25	0.13	0.10	0.009	0.091	0.190	0.008	—	0.020
	8	0.09	0.21	0.93	0.007	0.002	0.055	0.0031	0.27	0.96	—	0.006	0.431	—	—	—	0.047
	9	0.05	0.18	1.32	0.008	0.003	0.010	0.0022	0.31	0.13	—	0.003	0.052	—	0.006	—	—
比 较 例	10	0.07	0.23	1.05	0.010	0.001	0.023	0.0033	0.24	—	0.15	0.002	—	0.063	0.006	0.06	—
	11	0.15	0.54	1.16	0.015	0.005	0.037	0.0046	—	—	—	0.005	—	—	0.010	—	—
	12	0.13	0.26	1.45	0.013	0.003	0.029	0.0055	0.51	0.16	—	0.003	—	—	0.014	—	—
	13	0.12	0.34	1.47	0.010	0.002	0.030	0.0040	—	—	—	0.005	0.033	—	0.010	—	—
	14	0.13	0.51	1.28	0.015	0.003	0.026	0.0039	0.32	0.33	—	0.260	0.053	—	0.015	—	—
	15	0.13	0.28	1.49	0.020	0.025	0.030	0.0044	0.25	0.22	—	0.005	0.029	—	—	—	—

区分	牌号	化 学 成 分 (mass%)															
		Ti	Zr	B	Sb	Sn	As	Bi	Ag	Ca	Y	La	Ce	Ceq.			
		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.365	0.425	0.368	
本 体 明 例	2	0.012	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.425	0.368	0.320	
	3	0.009	—	—	0.03	—	—	—	—	0.0018	—	—	—	0.320	0.418	0.384	
	4	0.008	—	0.0013	—	—	—	—	—	0.0016	—	—	—	0.418	0.384	0.411	
	5	0.015	—	—	—	0.05	—	—	0.0009	—	—	—	—	0.411	0.424	0.310	
比 较 例	6	0.008	—	0.0006	—	—	0.04	—	—	—	0.0011	—	—	0.310	0.274	0.344	
	7	0.011	0.007	0.0003	—	—	—	0.05	—	0.0025	—	0.005	—	0.411	0.417	0.373	
	8	—	—	0.0015	0.02	0.02	0.01	—	—	0.0018	0.0021	—	—	0.424	0.449	0.416	
	9	0.010	—	—	—	0.03	—	0.01	—	0.0009	0.0110	—	0.008	0.310	0.274	0.344	
比 较 例	10	0.009	0.009	—	—	0.02	0.05	0.02	0.0015	0.0100	0.0080	0.009	—	0.274	0.344	0.417	
	11	0.011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.417	0.373	0.449	
	12	0.013	—	—	—	—	—	—	—	0.0018	—	—	—	0.417	0.373	0.449	
	13	0.005	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	0.373	0.449	0.416	
	14	0.012	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.449	0.416	—	
	15	0.010	—	0.0003	—	—	—	—	—	0.0015	—	—	—	0.416	—	—	

【 0 1 1 7 】

【表 2】

表 2

区分	鋼板 番号	鋼片 番号	鋼片製造方法(注1)		熱間圧延条件			加速冷却前条件(注4)				Ar ₃ (°C) (注3)	加速冷却 開始温度 (°C)	加速冷却 停止温度 (°C)	加速冷却 冷却速度 (°C/s) (注5)	加速冷却 停止後 冷却速度 (°C/s) (注5)	鋼板 板厚 (mm)
			鋼 厚 (mm)	鋼 厚 (mm)	加熱 温度 (°C)	保持 時間 (h)	冷却 条件 (注2)	再加熱 温度 (°C)	圧延開始 温度 (°C)	圧延終了 温度 (°C)	圧延後 冷却速度 (°C/s)						
本 規 範 明 例	A1	1	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1200	1050	980	88	775	850	450	25	0.11	25
	A2	2	転炉-連続焼造	250	—	—	—	1250	1120	940	84	750	800	350	15	0.10	40
	A3	3	転炉-連続焼造	200	1300	4	AC	1150	980	870	88	745	780	500	25	0.13	25
	A4	4	真空焼造-インゴット	100	—	—	—	1250	1150	1000	75	780	—	—	—	—	25
	A5	5	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1200	1130	920	75	750	850	450	10	0.15	50
	A6	6	転炉-連続焼造	250	1250	6	AC	1050	900	800	84	765	—	—	—	—	40
	A7	7	真空焼造-インゴット	120	—	—	—	1150	1000	850	83	750	—	—	—	—	20
	A8	8	真空焼造-インゴット	120	1300	4	AC	1050	970	890	58	735	820	350	10	0.15	50
	A9	9	真空焼造-インゴット	120	—	—	—	1250	1130	1000	83	770	—	—	—	—	20
	A10	10	真空焼造-インゴット	120	1250	10	FC	1000	930	860	75	800	810	300	20	0.12	30
比 較 例	A11	1	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1200	1050	980	88	775	850	450	25	0.11	25
	A12	2	転炉-連続焼造	250	1300	6	AC	1250	1130	950	84	750	820	350	15	0.10	40
	A13	6	転炉-連続焼造	250	1350	4	AC	1050	900	820	84	765	—	—	—	—	40
	B1	11	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1250	1130	930	88	780	860	450	25	0.11	25
	B2	12	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1250	1120	930	88	745	850	450	25	0.11	25
	B3	13	真空焼造-インゴット	100	—	—	—	1200	1030	900	75	760	830	400	25	0.11	25
	B4	14	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1250	1150	950	88	740	860	500	25	0.12	25
	B5	15	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1250	1130	900	88	735	850	450	25	0.11	25
	B6	1	転炉-連続焼造	200	—	—	—	1200	1070	990	75	780	—	—	—	—	50
	B7	6	転炉-連続焼造	250	1250	6	AC	1150	980	890	84	765	820	350	15	0.10	40

注1) 転炉-連続焼造の場合の鋼片はスラブそのままと焼造後、分塊圧延したものを含む。真空焼造-インゴットの場合は全てインゴット原さが鋼片原さ。

注2) AC: 空冷、FC: 炉冷。

注3) 実際の圧延における履歴をシュミレートした熱間加工試験での実測値。

注4) 条件記載のないものは加速冷却せずに空冷。

注5) 加速冷却停止～100℃までの平均冷却速度。

【0118】

【表 3】

表 3 (表 2 の つづき)

区 分	鋼板 番号	鋼片 番号	焼きならし条件 (注6)			焼戻し 温度 (°C) (注9)	Mnミクロ偏析面積率 (%) (注10)			固溶 _{Mo, W}		
			Ac ₃ 変態点 (°C) (注7)	加熱 温度 (°C)	冷却速度 (°C/s) (注8)		表面下 1mm	板厚 1/4	板厚 中心部	固溶 Mo (%)	固溶 W (%)	固溶 Mo+W (%)
本 発 明 例	A1	1	—	—	—	—	8	9	13	0.021	—	0.021
	A2	2	—	—	—	400	10	12	18	0.026	—	0.026
	A3	3	—	—	—	—	5	4	7	0.039	—	0.039
	A4	4	880	950	1.0	—	7	8	8	0.030	—	0.030
	A5	5	865	930	0.5	—	11	13	20	—	0.031	0.031
	A6	6	870	950	0.5	—	6	8	10	0.012	0.025	0.037
	A7	7	870	900	1.0	450	7	6	7	0.028	0.055	0.083
	A8	8	—	—	—	—	3	5	5	0.024	—	0.024
	A9	9	890	950	0.8	—	7	7	8	0.022	—	0.022
	A10	10	895	930	0.6	400	2	4	3	—	0.019	0.019
比 較 例	A11	1	860	900	0.6	—	8	8	12	0.015	—	0.015
	A12	2	—	—	—	400	4	5	8	0.024	—	0.024
	A13	6	870	950	0.5	—	4	4	7	0.013	0.028	0.041
	B1	11	—	—	—	—	14	15	19	—	—	0.000
	B2	12	—	—	—	—	15	15	22	—	—	0.000
	B3	13	—	—	—	—	10	9	10	0.010	—	0.010
	B4	14	—	—	—	—	8	9	16	0.019	—	0.019
	B5	15	—	—	—	—	10	17	20	0.013	—	0.013
	B6	1	860	830	0.3	—	9	10	15	0.002	—	0.002
	B7	6	—	—	—	600	6	7	9	0.002	0.002	0.004

注6) 条件記載のないものは焼きならしせず。

注7) 焼きならし時の昇温条件でのAc₃変態点。

注8) 700~300°Cの平均冷却速度。

注9) 冷却は金で空冷。記載ない場合は焼戻しせず。

注10) 鋼板において、X線マイクロアナライザーで5mm×5mmの領域を測定したときのMn濃度が平均Mn濃度の1.2倍以上の領域の面積率。

【0119】

表 4 は、試作した鋼板の機械的性質（強度、2 mm V ノッチシャルピー衝撃特性）と溶接性として溶接熱影響部の最高硬さを、表 5 および表 6 は、耐食性の試験結果を各々示している。なお、表 5 は、主として、耐局部腐食性を評価するための試験であり、表 6 は、主として、耐全面腐食性とスラッジ生成挙動を評価す

るための試験である。

【0120】

鋼板の機械的性質としては、丸棒引張試験、2mmVノッチシャルピー衝撃試験により、強度、靱性を調査したが、試験片は試験片長手方向が圧延報告に直角になる方向で、板厚中心部から採取した。引張試験は室温で行い、2mmVノッチシャルピー衝撃試験は種々の温度で行い、遷移曲線から求めた破面遷移温度を靱性の指標とした。

【0121】

溶接熱影響部の最高硬さ試験は、JISZ3101に従って、予熱を行わない条件で実施した。

【0122】

【表4】

表4

区分	鋼板 番号	鋼片 番号	母材特性(注1)			溶接部 最高硬さ (Hv) (注2)
			降伏 応力 (MPa)	引張 強度 (MPa)	シャルピー vTrs (°C)	
本 発 明 例	A1	1	480	587	-32	274
	A2	2	526	615	-48	336
	A3	3	499	592	-51	270
	A4	4	367	498	-30	205
	A5	5	402	535	-25	309
	A6	6	351	499	-31	243
	A7	7	385	530	-34	258
	A8	8	619	734	-69	275
	A9	9	323	441	-47	218
	A10	10	299	436	-68	213
	A11	1	354	496	-28	275
	A12	2	521	613	-53	336
	A13	6	349	489	-35	240
比 較 例	B1	11	455	577	-26	263
	B2	12	503	622	-58	326
	B3	13	498	616	-49	286
	B4	14	640	724	-25	350
	B5	15	567	674	-44	264
	B6	1	349	495	-27	272
	B7	6	503	602	-56	243

注1) 試験片は圧延方向に直角な方向に板厚中心部から採取。

注2) JIS Z3101準拠。

【0123】

【表 5】

表 5

区 分	鋼板 番号	鋼片 番号	相対腐食速度(注1)	
			腐食条件① (注2)	腐食条件② (注3)
本 発 明 例	A1	1	18.3	12.6
	A2	2	19.1	13.8
	A3	3	14.2	9.5
	A4	4	16.8	11.9
	A5	5	20.5	14.6
	A6	6	15.0	9.9
	A7	7	14.6	10.3
	A8	8	14.3	10.1
	A9	9	13.7	9.2
	A10	10	16.4	11.5
	A11	1	19.2	13.8
	A12	2	16.1	11.0
	A13	6	14.2	9.7
比 較 例	B1	11	100	100
	B2	12	85.7	86.9
	B3	13	90.3	91.8
	B4	14	109.4	121.6
	B5	15	89.1	94.7
	B6	1	42.6	42.7
	B7	6	40.8	45.2

注1) 比較例B1の腐食速度を100とした相対値

比較例B1の腐食速度

腐食条件① 0.56mg/cm²/h

腐食条件② 16.2mg/cm²/h

注2) 腐食条件① : pH0.5 (1体積%HCl+10mass%NaCl-30°C×24h)

注3) 腐食条件② : pH0.2 (1体積%HCl+20mass%NaCl-30°C×24h)

【 0 1 2 4 】

【表 6】

表 6

区 分	鋼板 番号	鋼片 番号	相対 腐食速度 (注1)	相対スラッジ 生成速度 (注2)
本 発 明 例	A1	1	25.1	24.0
	A2	2	25.6	23.5
	A3	3	23.4	21.9
	A4	4	23.9	21.8
	A5	5	24.0	22.0
	A6	6	22.8	19.4
	A7	7	21.7	17.7
	A8	8	24.6	15.3
	A9	9	25.0	15.1
	A10	10	25.3	13.7
	A11	1	25.0	23.8
	A12	2	25.1	24.5
	A13	6	23.0	19.6
比 較 例	B1	11	100	100
	B2	12	97.2	97.4
	B3	13	98.3	100.2
	B4	14	101.5	100.3
	B5	15	106.2	110.5
	B6	1	32.7	24.6
	B7	6	31.5	21.3

注1) 比較例B1の腐食速度(0.54mm/y)を100とした相対値

注2) 比較例B1の析出固体Sを含めた腐食生成物の質量
(1260mg/試験片)を100とした相対値

【0125】

表5の主に耐局部腐食性を評価するための試験条件は下記の通りである。

【0126】

長さ40mm、長さ40mm、厚さ4mmの試験片を鋼板の板厚1/4位置が
試験片の厚さ中心になるように採取した。試験片全面を機械研削し、600番の
湿式研磨後、40mm×40mmの表裏面を残して端面を塗料で被覆した。

【0127】

前記試験片を、①pHが0.5の、10mass%NaClを溶解した1体積%HCl水溶液、②pHが0.2の、20mass%NaClを溶解した1体積%HCl水溶液、の2種類の腐食液中に浸漬した。

【0128】

浸漬条件は、液温30℃、浸漬時間24hで実施し、腐食減量を測定し、腐食速度を評価した。該腐食液組成は、実際の油槽の底板に滞留する高濃度の塩水下お椀状の局部腐食が発生した後の食孔内環境条件を模擬したもので、該腐食試験での腐食速度の低減に応じて実環境で局部腐食の進展速度が低減される。

【0129】

表6の全面腐食性、スラッジ生成挙動を調査するための試験条件は下記の通りである。

【0130】

長さ40mm、長さ40mm、厚さ4mmの試験片を鋼板の板厚1/4位置が試験片の厚さ中心になるように採取した。試験片全面を機械研削し、600番の湿式研磨後、40mm×40mmの表面を残して裏面と端面を塗料で被覆した。試作鋼の腐食速度、および、固体Sを主体とするスラッジの生成速度は、図1に示す試験装置を用いて評価した。

【0131】

表7には、腐食試験で使用したガスの組成を示す。

【0132】

【表7】

表7

ガス成分	CO ₂	H ₂ S	O ₂	N ₂
濃度	12体積%	500ppm	5体積%	残

【0133】

ガスは、混合ガス源1から露点調整水槽2を通して、一定の露点（30℃）に

調整した後、試験チャンバー 3 に送った。腐食試験前に、 NaCl の付着量が 1000 mg/m^2 となるように、試験片 4 の表面に NaCl 水溶液を塗布、乾燥させ、試験チャンバー内の恒温ヒーター板 5 に水平に設置した。ヒーター制御器 6 を制御することにより、図 2 に示すような、 $20^\circ\text{C} \times 1$ 時間と $40^\circ\text{C} \times 1$ 時間の計 2 時間 / サイクルの温度サイクルを与え、試験片表面で乾湿繰り返しが生じるようにした。

【0134】

720 サイクル後に腐食減量から腐食速度を、試験片表面に生成した生成物質量からスラッジ生成速度を評価した。なお、生成物は化学分析及び X 線分析で、オキシ水酸化鉄（鉄さび）及び固体 S であることは予備試験により確認している。

【0135】

実施例のうち、先ず、機械的性質に関しては、本発明の要件を満足している鋼板番号 A1 ～ A13 の鋼は全て溶接構造用鋼として十分な特性を有していることが、表 4 の結果から明らかである。さらに、溶接性に関して、下記式で示す炭素当量を 0.4 % 以下とした本発明例の鋼板では溶接熱影響部の最高硬さがビッカース硬さで確実に 300 以下になっており、良好な溶接性を有していることが明らかである。

【0136】

$$\text{Ce q} = \text{C} + \text{Mn} / 6 + (\text{Cu} + \text{Ni}) / 15 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{W} + \text{V}) / 5$$

表 5 に示す局部腐食特性、表 6 に示す全面腐食特性、スラッジ生成量から、ほぼ普通鋼の組成で、本発明の必須元素である、Cu、Mo、W をいずれも含有していない、比較例の鋼板番号 B1 に比べて、本発明鋼は、その腐食速度、スラッジ生成速度が、全て約 1 / 4 以下に抑制されており、耐食性が著しく向上していることが明白である。

【0137】

特に、表 5 に示す耐局部腐食性に関しては、本発明例の中でも、ミクロ偏析が少ないか、あるいは拡散熱処理によってミクロ偏析を低減して、鋼の平均 Mn % よりも Mn が 1.2 倍以上濃化しているミクロ偏析部分の面積率が 10 % 以下で

あるもの（鋼板番号 A 3、A 4、A 6～A 10、A 12、A 13）は、一層の耐局部腐食性の向上が図られている。

【 0 1 3 8 】

一方、鋼板番号 B 1～B 7 は、本発明の要件を満足していないため、本発明に比べて、耐食性が劣っている比較例である。

【 0 1 3 9 】

すなわち、鋼板番号 B 1 は、局部腐食性、スラッジ生成抑制に必須な Cu、Mo、W のいずれもが含有されておらず、その結果必然的に固溶 Mo、W 量も確保できず、耐局部腐食性、全面腐食性、耐スラッジ性、いずれも本発明例に比べて著しく劣る。

【 0 1 4 0 】

鋼板番号 B 2 は、Cu は含有するものの、Mo、W を含まないため、耐局部腐食性、全面腐食性、耐スラッジ性、いずれも本発明例に比べて著しく劣る。

【 0 1 4 1 】

鋼板番号 B 3 は、Mo は含有するものの、Cu を含まないため、本発明の効果を発揮できず、耐局部腐食性、全面腐食性、耐スラッジ性、いずれも、本発明例に比べて著しく劣る。

【 0 1 4 2 】

鋼板番号 B 4 は、Cr 量が過大なため、耐食性が本発明に比べて劣る。特に塩分濃度の高い腐食条件（表 5 における腐食条件②）では普通鋼に比べても耐局部腐食性の劣化が大きく、好ましくない。

【 0 1 4 3 】

鋼板番号 B 5 は、S が過大に含有されているため、耐局部腐食性、全面腐食性、耐スラッジ性、いずれも本発明例に比べて劣る。スラッジの生成量が多くなる傾向にある。

【 0 1 4 4 】

鋼板番号 B 6 は、化学組成としては本発明を満足しているが、固溶 Mo 量が本発明を満足していないために、同じ組成の本発明例（鋼板番号 A 1、A 11）に比べて特に耐局部腐食性の劣化が明確に生じている。

【 0 1 4 5 】

鋼板番号 B 7 も、化学組成としては本発明を満足しているが、固溶 Mo と固溶 W の合計量が過小で、本発明を満足していないために、同じ組成の本発明例（鋼板番号 A 6、A 1 3）に比べて特に耐局部腐食性の劣化が明確に生じている。

【 0 1 4 6 】

以上の実施例から、本発明によれば、原油を輸送または貯蔵する構成油槽で生じる原油腐食に対して、優れた耐全面腐食性及び耐局部腐食性を示し、さらに、固体 S を含む腐食生成物（スラッジ）の生成を抑制できることが明白である。

【 0 1 4 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、原油タンカーの油槽や、地上または地下原油タンクなどの、原油を輸送または貯蔵する構成油槽で生じる原油腐食に対して、優れた耐全面腐食性及び耐局部腐食性を示し、さらに、固体 S を含む腐食生成物（スラッジ）の生成を抑制できる溶接構造用の原油油槽用鋼、原油油槽を提供することが可能となり、鋼構造物、船舶の長期の信頼性向上、安全性向上、経済性の向上等に寄与する。よって、産業上の本発明の効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

腐食試験装置の構成を示す図である。

【図 2】

試験片に付加した温度サイクルを説明する図である。

【符号の説明】

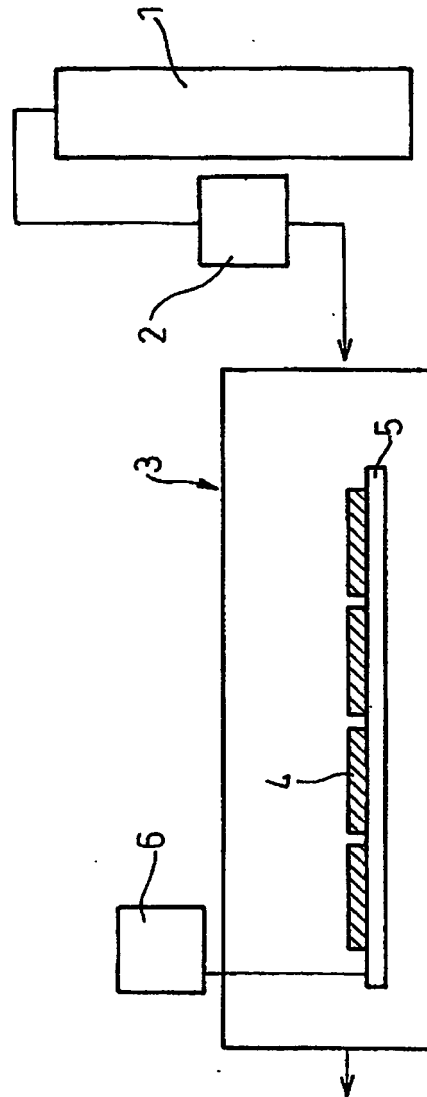
- 1 …混合ガス源
- 2 …露点調整水槽
- 3 …試験チャンバー
- 4 …試験片
- 5 …恒温ヒーター板
- 6 …ヒーター制御器

【書類名】

図面

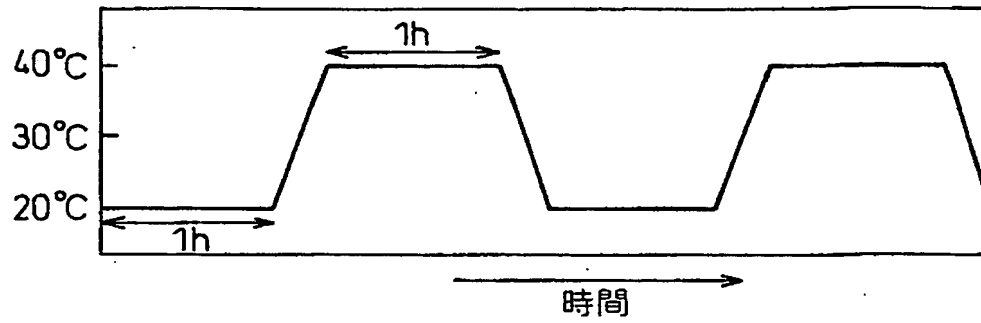
【図 1】

図1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鋼製油槽で生じる原油腐食に対して、優れた耐全面腐食性及び耐局部腐食性を示し、さらに、固体Sを含む腐食生成物（スラッジ）の生成を抑制できる溶接構造用の原油油槽用鋼、原油油槽、および、該原油油槽用鋼の製造方法を提供する。

【解決手段】 基本成分として質量%で、C：0.001～0.2%、Si：0.01～2.5%、Mn：0.1～2%、Cu：0.01～1.5%、Al：0.001～0.3%、N：0.001～0.01%、を含有し、さらに、Mo：0.01～0.5%、W：0.02～1%、の1種または2種を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、かつ、固溶Mo+固溶W \geq 0.005%を満足する溶接構造用の原油油槽用鋼、原油油槽、および、該原油油槽用鋼の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

{000006655}

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社